





A2

Composite body and method of producing the same**Patent number:** JP2000503344T**Publication date:** 2000-03-21**Inventor:****Applicant:****Classification:****- international:** C22C29/02; B22F3/23; C22C1/05**- european:****Application number:** JP19970525572T 19961205**Priority number(s):** WO1996DE02353 19961205; DE19961001234
19960115**Also published as:** WO9726383 (A1)
 EP0874918 (A1)
 US6190762 (B1)
 DE19601234 (A1)
 EP0874918 (B1)

Abstract not available for JP2000503344T

Abstract of correspondent: **US6190762**

A cermet or hard metal body is formed from elemental metal, carbon and a nitrogen source such as a metal nitride or an organic nitrogen source by microwave sintering such that chemical reaction occurs with the formation of carbides and/or carbonitrides. The elemental metal, carbon and nitrogen source are mixed together and prepressed to form the green body which is subjected to the microwave radiation in reaction sintering

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2000-503344

(P2000-503344A)

(43) 公表日 平成12年3月21日 (2000.3.21)

| (51) Int.Cl. ¹ | 識別記号 | P I | マーク* (参考) |
|---------------------------|------|--------------|-----------|
| C 2 2 C 1/05 | | C 2 2 C 1/05 | G |
| B 2 2 F 3/23 | | 29/02 | A |
| C 2 2 C 29/02 | | B 2 2 F 3/10 | Y |

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願平9-525572
 (86) (22) 出願日 平成8年12月5日 (1996.12.5)
 (86) 翻訳文提出日 平成10年7月15日 (1998.7.15)
 (86) 国際出願番号 PCT/DE96/02353
 (87) 国際公開番号 WO97/26383
 (87) 国際公開日 平成9年7月24日 (1997.7.24)
 (31) 優先権主張番号 19601234.1
 (32) 優先日 平成8年1月15日 (1996.1.15)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)
 (81) 指定国 EP (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, L U, MC, NL, PT, SE), BR, CA, CZ, H U, JP, KR, MX, US

(71) 出願人 ヴィディア ゲゼルシャフト ミット ベ
 シュレンクテル ハフツング
 ドイツ連邦共和国 エツセン ミュンヒエ
 ナー シュトラーセ 90
 (72) 発明者 クラウス レーディガー
 ドイツ連邦共和国 ポッフム ラーテナウ
 シュトラーセ 43
 (72) 発明者 クラウス ドライアー
 ドイツ連邦共和国 エツセン ミヒャエル
 シュトラーセ 22
 (74) 代理人 弁理士 矢野 敏雄

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 複合材料およびその製造方法

(57) 【要約】

本発明は、結合金属相および少なくとも1つの硬質相を有し、実質的に結合金属相3〜30質量%、残り少なくとも1つのカルボニトリド相を有するサーメット材料または少なくとも1つの硬質物質相65〜99質量%、残り結合金属相を有する超硬合金からなる酸化物不含の複合材料に関し、硬質相を形成するために必要な金属、炭素および場合によりほかの金属および金属炭化物および金属窒化物および/または固体の窒素化合物が炭素および/または窒素の供与体としてもつばらそれぞれ粉末の形で生素地に圧縮され、引き続き 5×10^5 Pa以下の圧力下に、有利には圧力をかけずに、マイクロ波領域で反応焼結され、その際形成される硬質相は残りのほかの、硬質相反応に関与しない物質とともに液相を形成する。本発明は更に、請求の範囲1から16までのいずれか1項に記載の複合材料を製造する方法に関し、硬質相を形成するために必要な金属、炭素および場合によりほかの金属および金属炭化物および金属窒化物および/または固体の窒素化合物を炭素および/または窒素の供与

し、引き続き 5×10^5 Pa以下の圧力下に、有利には圧力をかけずに反応焼結し、特に少なくとも一時的にエネルギー密度0.01〜10 W/cm²のマイクロ波領域で反応焼結することを特徴とする。

(2)

特表2000-503344

【特許請求の範囲】

1. 結合金属相および少なくとも1つの硬質相を有し、実質的に

結合金属相3～30質量%、残り少なくとも1つのカルボニトリド相を有する
サーメット材料または

少なくとも1つの硬質物質相65～99質量%、残り結合金属相を有する超硬
合金

からなる酸化物不含の複合材料であり、硬質相を形成するために必要な金属、炭素および場合によりほかの金属および金属炭化物および金属窒化物および／または固体の窒素化合物が炭素および／または窒素の供与体としてもっぱらそれぞれ粉末の形で生薬地に圧縮され、引き続き 5×10^3 Pa以下の圧力下に、有利には圧力をかけずに、マイクロ波領域で反応焼結され、その際形成される硬質相は残りのほかの、硬質相反応に関与しない物質とともに液相を形成し、超硬合金複合材料の少なくとも70容量%が $0.5 \mu\text{m}$ 以下の平均粒度を有するかまたはサーメット複合材料の少なくとも70容量%が $0.4 \mu\text{m}$ 以下の平均粒度を有する、酸化物不含の複合材料。

2. 粒子成長抑制剤、特にVおよび／またはCrを含有しない請求の範囲1記載の複合材料。

3. 超硬合金複合材料の少なくとも70容量%が $0.4 \mu\text{m}$ 以下の平均粒度を有する請求の範囲1または2記載の複合材料。

4. サーメット複合材料の少なくとも70容量%が $0.3 \mu\text{m}$ 以下の平均粒度を有する請求の範囲1または2記載の複合材料。

5. サーメットまたは超硬合金がTi、Zr、Hf、Nb、Ta、Moおよび／またはWを基礎とする硬質相およびCo、Niおよび／またはFeからなる結合金属相を有する請求の範囲1から4までのいずれか1項記載の複合材料。

6. 超硬合金が相1として六方晶系のWCおよび相2としてW、Ti、Taおよび／またはNbからなる混合結晶の立方晶系の炭化物を有し、Co、Ni、Feまたはこれらの混合物からなる結合金属相を有する請求の範囲1から5までのいずれか1項記載の複合材料。

(3)

特表2000-503344

7. 超硬合金がC o、F eおよび／またはN iからなる結合金属相を有するWCとMoCの六方晶系の混合炭化物および／または元素T i、Z r、H f、V、N b、T a、C r、M oおよび／またはWの立方晶系の混合炭化物からなる請求の範囲1、3から6までのいずれか1項記載の複合材料。

8. 結合金属相がM o、Wおよび／またはT iを結合金属相の全質量に対して15質量%まで有する請求の範囲1から7までのいずれか1項記載の複合材料

。

9. 結合金属相がM nおよび／またはA lを結合金属相の全質量に対して5質量%まで、有利には3質量%まで有する請求の範囲1から8までのいずれか1項記載の複合材料。

10. 結合金属相がN i：A l比90：10～70：30を有するN i／A l合金からなる請求の範囲9記載の複合材料。

11. 結合金属相が1質量%までのホウ素（結合金属相の全質量に対して）を有する請求の範囲10記載の方法。

12. 結合金属相がN i₃A l、T iS i₃、T i₂S i₃、T i₃A l、T i₅S i₃、T iA l、N i₂T iA l、T iS i₂、N iS i、M oS i₂またはこれらの混合物からなる請求の範囲1から11までのいずれか1項記載の複合材料。

13. C o、N i、F eおよび／または希土類金属からなる0～16質量%の添加物を有する請求の範囲12記載の複合材料。

14. 結合金属相がN iおよびC rからなる請求の範囲1記載の複合材料。

15. 0.01～5質量%の量のM o、M n、A l、S iおよびC uの添加物を有する請求の範囲14記載の複合材料。

16. PVD、CVDおよび／またはPCVDを用いて

、有利にはマイクロ波領域で被覆された1個以上の層を有する請求の範囲1から15までのいずれか1項記載の複合材料。

17. 請求の範囲1から16までのいずれか1項に記載の複合材料を製造する方法において、硬質相を形成するために必要な金属、炭素および場合によりほかの金

(4)

特表2000-503344

属および金属炭化物および金属窒化物および／または固体の窒素化合物を炭素および／または窒素の供与体としてもつばらそれぞれ粉末の形で成形体に予備圧縮し、引き続き $5 \times 10^5 \text{ Pa}$ 以下の圧力下に、有利には圧力をかけずに、少なくとも一時的にエネルギー密度 $0.01 \sim 10 \text{ W/cm}^3$ のマイクロ波領域で反応焼結することを特徴とする、複合材料の製造方法。

18. 請求の範囲1から16までのいずれか1項に記載の複合材料を製造する方法において、硬質相を形成するために必要な金属、炭素および場合によりほかの金属および金属炭化物および金属窒化物および／または固体の窒素化合物を炭素および／または窒素の供与体としてもつばらそれぞれ粉末の形で成形体に予備圧縮し、引き続き $5 \times 10^5 \text{ Pa}$ 以下の圧力下に、有利には圧力をかけずに反応焼結することを特徴とする、複合材料の製造方法。

19. 成形体を連続的にまたはパルスしてマイクロ波を少なくとも一時的に照射しおよび／または毎分0.

$1 \sim 10^4$ ℃の加熱速度で加熱する請求の範囲17または18記載の方法。

20. 予備圧縮した成形体が場合により窒素を含有する可塑剤を有し、可塑剤が、有利には加熱中に分解されおよび／または排出される請求の範囲17から19までのいずれか1項記載の方法。

21. 窒素を含有する可塑剤が固体であり、有利にはウロトロピンまたは芳香族の、窒素の多い複素環化合物、例えばトリアジン、ピラゾール、ポリピラゾールおよびこれらの塩である請求の範囲20記載の方法。

22. 分解および／または排出するために加熱速度が毎分 $10 \sim 1$ ℃、有利には毎分5℃である請求の範囲20または21記載の方法。

23. 排出後に、加熱速度が、マイクロ波焼結の場合は毎分 10^0 ℃ $\sim 10^3$ ℃まで、有利には毎分 20 ℃ ~ 100 ℃までであるか、または一般的な焼結の場合は、 1250 ℃以上の反応焼結温度まで毎分 $2 \sim 20$ ℃までである請求の範囲17から22までのいずれか1項記載の方法。

24. マイクロ波焼結の場合に反応焼結温度が $1250 \sim 1700$ ℃、有利には $1250 \sim 1400$ ℃である請求の範囲17から23までのいずれか1項記載の方

(5)

特表2000-503344

法。

25. 反応焼結を真空雰囲気、不活性ガス雰囲気または

還元性雰囲気中で行う請求の範囲17から24までのいずれか1項記載の方法。

26. 不活性ガス雰囲気が5容量%までの H_2 を含有するかまたは還元性雰囲気が水素、メタンまたはこれらの混合物からなる請求の範囲25記載の方法。

27. 焼結を最大 2×10^5 Paの圧力下に行う請求の範囲25または26に記載の方法。

28. 反応焼結に続いて中間に冷却せずにPVD、CVDまたはPCVD被覆を施す請求の範囲17から27までのいずれか1項記載の方法。

29. ガス組成の交換によりPVD、CVDまたはPCVD被覆を施す請求の範囲28記載の方法。

30. グラファイトおよび/またはカーボンブラックとしておよび/または固体の中間相または活性炭の形で炭素を添加する請求の範囲17から29までのいずれか1項記載の方法。

(6)

特表2000-503344

【発明の詳細な説明】

複合材料およびその製造方法

本発明は、結合金属相および少なくとも1つの硬質相を有し、実質的に

結合金属相2～30質量%、残り少なくとも1つのカルボニトリド相 (Carbonitrid phase) を有するサーメット材料または

少なくとも1つの硬質物質相65～99質量%、残り結合金属相を有する超硬合金

からなる酸化物不含の複合材料に関する。

本発明は更に、前記複合材料の製造方法に関する。

冒頭に記載された形式の複合材料はドイツ特許出願公開第4340652号明細書に記載されている。これらの複合材料は特に切削作業用の切削盤および高温材料として使用される。従来技術により予め用意した硬質物質粉末および金属からなるこの材料を、可塑剤を添加して混合した後、成形体に予備圧縮し、引き続き、例えばグラファイト加熱部材が装備されている電気加熱炉中で焼結し、この場合に試料の加熱は間接的に加熱部材から放出される放射線によりおよび対流もしくは熱伝導により行う。多くの場合に最適な成形のための硬質物質粉末の強力な粉碎、多数の添加物および結合金属の混合および粉碎を伴う予備処理は加圧

焼結、焼結-ホットアイソスタティックプレスまたはホットアイソスタティックプレスと結びついている。使用される出発粉末の細粒度を、技術水準により、粒子成長抑制剤として用いられる添加物により維持することが試みられた。この付加的な物質は焼結後に脆い相として存在し、従って複合材料の粘性および耐食性が低下する。これらの複合材料の曲げ強さおよび硬度を改良するために、ドイツ特許第4340652号明細書においては予備圧縮した成形体をマイクロ波領域で焼結することが提案されている。この場合に予備成形した圧縮成形体の結合金属含量が多くなるとともにマイクロ波による加熱の効果が高まる。この成形体はマイクロ波焼結により直接加熱する。

この技術水準から出発して、本発明の課題は、粘性が改良され、同時に高い硬度および強度が改良される微粒構造の超硬合金およびサーメットを提供すること

(7)

特表2000-503344

である。

前記課題は、冒頭に記載の形式の酸化物不含の複合材料により、硬質相、すなわちカルボニトリド相（サーメットの場合）または硬質物質相もしくは硬質相（超硬合金の場合）の形成に必要な金属、炭素および場合によりほかの金属および金属炭化物および金属窒化物を、もっぱらそれぞれ粉末の形で、すなわち固形物として生素地に圧縮し、引き続きマイクロ液領域で $5 \times 10^3 \text{ Pa}$ 以下の圧力下に、有利には圧力をかけず

に反応焼結することにより解決され、その際形成される硬質相は残りのほかの、硬質相反応に関与しない結合金属相の物質とともに液相を形成し、その際超硬合金複合材料の少なくとも70容量%が $0.5 \mu\text{m}$ 以下の平均粒度を有するかまたはサーメット複合材料の少なくとも70容量%が $0.4 \mu\text{m}$ 以下の平均粒度を有する。これにより得られる成形体は使用されるエダクト粉末の粒度に関係して最終生成物中の粒度の著しい減少により際立っている。その構造は微粒であり、均質である。この複合材料はさわめて高い粘性および同時に高い硬度および強度を有する。液相の形成により焼結の際の複合材料の完全な圧縮が達成される。同様に本発明による複合材料の製造の場合に従来必要な作業工程、例えば出発物質の炭化および引き続き粉砕および後処理工程が省かれる。硬質相は炭化反応に必要な出発物質からその場で、成形体の焼結を生じる同じ熱処理中に得られる。硬質相の形成反応の遊離する反応熱は焼結のために必要な活性化エネルギーを調達するために利用することができる。成形体の完全な圧縮は、従来技術の水準で必要であった圧力の調達またはカプセル化のような付加的な手段を用いずに達成される。

出発物質、すなわちチタンおよび炭素を炉内で熱の作用下に混合することにより人工的にTiCのような材料を製造する従来の試みは、その際生じるカルボサ

ーマル還元 (carbothermischen Reduktion) からのガス状の副生成物が問題を生じ、その際生じるCOまたはCO₂のようなガス副生成物は好ましくない封入物を生じ、それと共に多孔質の成形体を生じる。高い外部圧力を調達することに

(8)

特表2000-503344

よってのみ制限された対策を講じることができ、これは製造経費をかなり高くする。チタンおよびクロムまたは珪素のような金属粉末に不活性助剤または有機化合物を装入し、生じるガスを熱分解処理することはすでに提案されている。これらすべての場合において焼結の際に存在する気相は十分に良好な圧縮を困難にするかまたは阻止する。

意外外にも、複数の金属粉末種類および非金属粉末からなる固体の圧縮成形体中で、反応を制御するためにマイクロ波で加熱することにより、物質に特有の特性の直接的利用に成功し、この場合に1種以上の硬質相のほかに焼結を促進する液相が生じる。マイクロ波照射の使用は技術水準から常用の加熱法および点火法と異なり炭化もしくはカルボニトロ化および焼結の同時の開始を可能にする。焼結装入物はマイクロ波加熱の際に装入物内部の熱の移動に独立に、マイクロ波の散逸により焼結装入物の容積で反応することができる。更にマイクロ波の加熱により、反応熱が周囲に失われずに急速な後加熱が可能であり、むしろ出発物質を結合する際に反応熱を利用し、その際硬質相の形成反応はマイクロ波領域の存在で電磁変換領域のない場合

より著しく速く、液体の状態と同じように固体で、結合金属からなる硬質相の溶解および再析出と同様に進行する。これにより急速な圧縮と結びついた粒子の極端な微細化がはじめて可能になる。例えば特に平均中間粒度 $1\ \mu\text{m}$ のタングステン粉末、および Co 粉末およびカーボンブラックから出発して複合材料を製造する際に粒度 $0.4 \sim 0.8\ \mu\text{m}$ を有する WC-Co 超硬合金が得られ、従って粒度はタングステン粉末の出発粒度より小さい。特に硬度、腐食傾向、磁気的特性値、電気的特性値および熱的機械的特性値のような個々の特性を相当して選択される出発混合物により組み合わせることができる。

マイクロ波領域の作用により、金属と炭素が直接反応して硬質相を形成し、例えばタングステンと炭素が反応して WC を生じ、または相当する硬質相の形成が行われ、 TiC 、 ZrC 、 HfC 、 VC 、 NbC 、 TaC 、 Cr_2C_3 または Mo_2C を生じる。前記反応は従来の加熱の場合より著しく速くかつ低い温度で進行する。マイクロ波反応焼結を使用する場合は、まず部分的に結合剤金属に溶解す

(9)

特表2000-503344

る硬質相が形成される。例えば共融温度での（結合剤として）コバルト中の硬質相の溶解度はTaC、HfC：3モル％、TiC：5モル％、ZrC、NbC：6モル％、VC：10モル％、Cr₂C₃：12モル％、WC：20モル％、Mo₂C：30モル％である。従って溶解した炭化物がか

なり少ない量の場合はすでに硬質相の結晶化が予測される。形成される共融溶融物は誘電性の不均一な成形体により電磁変換領域の作用下に急速にすべての毛細管に吸収される。これにより多孔質の成形体は、そうでなければ高い外部圧力を使用してのみ達成されるように、容積において均一に圧縮される。結合剤金属に溶解した硬質相はなお存在する硬質相－残留粒子上で結晶化する。これによりはじめてきわめて微細な粒子の硬質相が得られ、その粒子の形状は典型的な角状の粒子になる。

マイクロ波反応焼結の際に、特にわずかの可溶性の炭化物からなるサーメットが従来のすべての製造方法に比べて決定的に減少した硬質相の粒度を有することが理解される。出発混合物中に存在する金属と炭素の反応によりマイクロ波領域でまずきわめて小さい硬質相粒子が生じ、その溶解度はきわめて高い。形成される液相は構造中に毛細管力および焼結部分の誘電性の不均一性の結果として、電気変換領域のない場合よりきわめて速く分配される。それと共に結合剤金属中の炭化物の飽和濃度が同様に局所的に急速に超過し、従って未溶解の硬質相からのなお十分な種結晶が存在し、これに溶解した硬質相が結晶化することができる。マイクロ波反応焼結の結果は、従来の焼結、マイクロ波焼結または従来の反応焼結により達成されるよりきわめて多くのより微細な構造である。マイクロ波領域

の反応促進作用により、硬質相形成反応を開始するために融点の低い共融混合物を予め入れることは不要である。硬質相および結合剤金属から少ない量の液相が形成されれば十分である。更に毛細管力により圧縮を促進する液相の分配は電気的変換領域の電気的重体運動作用により促進され、従って外部圧力を省くことができる。マイクロ波－反応焼結技術を使用すると、従来の焼結の際に生じる、加熱部材の化学特性により炉の雰囲気を選択が制限されるという欠点を回避するこ

(10)

特表2000-503344

とができる。更に外から中への超硬合金またはサーメットの加熱が行われ、実質的に試料の熱伝導率および放射率により調整される。試料の熱伝導率に応じて加熱速度および冷却速度の変動幅は著しく制限され、そのために、例えば超微粒の超硬合金を十分に焼結できるためには、部分的に高い装置および方法技術的手段が必要である。

本発明の複合材料の有利な構成は請求の範囲2から16に記載されている。

複合材料は、有利には粒子成長抑制剤を有せず、従って特にバナジウムおよび／またはクロムを有しない。本発明の超硬合金複合材料は技術の水準に比べて、少なくとも70容量%が最大0.5 μm 、有利には最大0.4 μm の平均粒度を有することにより優れている。本発明のサーメット複合材料は少なくとも70容量%が0.4 μm 以下、有利には0.3 μm 以下の平均

粒度を有する。本発明の複合材料の量による組成および質による組成は請求の範囲5から16に記載された本発明の有利な構成により得られる。

本発明は更に、冒頭に記載された形式の酸化物不含の複合材料の製造方法に関し、この方法では硬質相を形成するために必要な金属、炭素および場合によりほかの金属および金属炭化物および金属窒化物および／または固体の窒素化合物を、炭素および／または窒素の供与体として、もっぱらそれぞれ粉末の形で成形体に予備圧縮し、引き続き $5 \times 10^5 \text{ Pa}$ 以下の圧力下に、有利には圧力をかけずに、少なくとも一時的にエネルギー密度0.01~10 W/cm^3 のマイクロ波領域で反応焼結する。マイクロ波焼結により製造される複合材料はきわめて微細な粒子構造を有し、これは使用されるマイクロ波反応焼結技術により、出発粒度より細かい。製造すべき超硬合金成形体の基礎として用いられる金属炭化物は、特に金属およびカーボンブラックまたはグラファイトから製造し、これらは出発混合物中に粉末の形で存在する。

サーメットに関しては、窒素供与体として金属窒化物または固体の窒素化合物が粉末の形で出発混合物中に存在するという条件で同様のものが該当する。

それぞれの粉末状の出発混合物から炭化物またはカルボニトリドを生じるマイクロ波反応焼結はかなり速く、かつ熱の発生（発熱）下に進行する。炭化物また

(11)

特表2000-503344

はカルボニトリドを形成後、焼結された試料を従来の方法で最終焼結することができ、すなわちマイクロ波領域を作用させずに行う。これは、当該試料を、最終焼結のために、従来の方法で加熱される炉空間に移動する方法で行うことができる。従って一時的におよび局所的にマイクロ波加熱と従来の加熱の組み合わせが可能である。

このために、選択的に、硬質相を形成するために必要な金属、炭素および場合によりほかの金属および金属炭化物および金属窒化物および／または固体の窒素化合物を、炭素および／または窒素の供与体として、 $5 \times 10^5 \text{ Pa}$ までの圧力下に、有利には圧力をかけずに電気加熱炉中で、すなわちマイクロ波放射線を作動せずに反応焼結することが可能である。意想外にも反応焼結法を使用することにより、圧力をかけずにもしくは小さな圧力を使用してかなり大きな密度を達成することができ、これはそうでなければ加圧焼結またはホットアイソスタティックプレスと組み合わせた焼結の場合にのみ達成可能である。超硬合金基体またはサーメット基体を決定する基礎炭化物もしくはカルボニトリドは少なくとも出発混合物中に、純粋な粉末状の金属およびグラファイトおよび／またはカーボンブラックの形でまたは純粋な金属、グラファイトおよび／またはカーボンブラックおよび窒素供与体の形で存在し、窒素供与体は金属窒化物および／または固体の

窒素化合物であってもよい。

前記方法の有利な構成は請求の範囲19から30に記載されている。

マイクロ波焼結の際は、この場合に、焼結だけでなく、マイクロ波領域による炭化またはカルボニトリ化が開始するという条件で、すでにドイツ特許出願公開第4340652号明細書から公知の技術に原則的に依拠することができる。

本発明の実験により、5～30分、有利には10分の少ない保持時間ですでに焼結成形体の完全な圧縮を生じることが確認された。焼結温度は同様にかかなり低く、使用される金属の粒度に依存しておよび炭素供給源に応じて1250～1400℃で選択することができる。具体的な使用例においては以下の特性を有する超硬合金を製造することができる。

H_{V30} : 2000～2500

(12)

特表2000-503344

$$K_{IC} : 15 \sim 20 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$$

$$\sigma_B : 3500 \sim 4500 \text{ MPa}$$

本発明の方法は複合材料に関係する請求の範囲に記載された硬質相-結合金属組成物に適しており、その際粒子の成長でなく、固体の出発物質の適当な粒度および組成の選択によりおよびマイクロ波を用いる加熱により、粒子が微細化して、結合剤相中の微粒の硬質物質を生じる反応を達成し、同時に焼結により処理工程中の硬質相および結合剤金属の圧縮が行われ、これ

により、直接、特に理論的密度の99.8%以上の密度を有する切断工具のような構造部材として複合材料が得られる。

超硬合金基体またはサーメット基体を製造するために、有利には可塑剤としてワックスを使用し、これを焼結前に前記温度で除去しなければならない。技術水準により使用可能な常用のワックスはそれ自体マイクロ波放射線を吸収しない。マイクロ波加熱を用いる金属粉末および非金属粉末の選択的加熱により、全部の焼結成形体容積中のワックスの均質な加熱が行われる。焼結成形体自体はマイクロ波の照射により炉空間より高い温度に加熱され、これはワックス除去生成物の排出を著しく簡単にする。ワックスの除去は毎分約5℃のかなり高い加熱速度で実施する。この処理方法の場合はワックスの分解速度を制御した熱分解が可能であり、特にマイクロ波照射を用いる物質に特有の熱の発生は技術水準により常用の対流および熱伝導の場合より微細なプロセス制御を可能にする。反応焼結中に再現可能な導入可能な炭素量は相の組成を調整するために利用する。サーメットを製造する場合は、窒素供与体として、それ自体窒素を含有し、製造すべきカルボニトリド相のために窒素供給源として用いられる可塑剤を使用してもよい。この窒素供与体は、例えばウロトロピンである。

マイクロ波反応焼結は著しく短い時間で製造方法の

かなりの簡略化を生じる。装入物の加熱速度は、ワックス除去のためには、有利には毎分10～1℃の範囲であり、マイクロ波焼結の際は毎分100℃～103℃までの範囲、有利には毎分20℃～100℃までの範囲であり、または従来の

(13)

特表2000-503344

焼結、炭化もしくはカルボニトリ化の際は1000℃より高い反応温度まで毎分2～20℃の範囲である。マイクロ波反応焼結が炉壁の温度より高い試験温度で進行するので、エネルギー供給を中断後、急速な冷却を実施することが可能であり、従ってサーメットもしくは超硬合金複合材料の起こりうる付加的な粒子の成長が妨げられる。反応焼結のためにマイクロ波を使用する際に加熱結果を平均化するための保持時間が必要でないことが製造に特徴的であり、これにより粒子の成長を回避するためのほかの前提が満たされる。

従来の炉の加熱を用いる反応焼結に関しては請求の範囲19以下の内容が相当する。

本発明を以下の実施例により詳細に説明する。

コバルト重量25%、残りWCを有する超硬合金を製造するために、それぞれ粉末の形でコバルト、タングステンおよび炭素を、可塑剤としてワックス1.8重量%と一緒に混合し、生素地に予備圧縮する。引き続き生素地を炉内に均一に分配し、マイクロ波を用いて出力密度0.05W/cm²で加熱し、その際加熱速度は約350℃まで毎分0.1℃から毎分最大3℃で

ある。この時間内にワックスは完全に燃焼する。ワックスの燃焼後、約350℃の試験温度で加熱速度を段階的に高め、すなわちまず1000℃まで毎分5℃に、引き続き約1250℃の焼結温度が達成されるまでこれより高い値に高める。引き続き焼結した成形体を毎分20℃の速度で冷却する。

サーメットの製造は、カルボニトリド相に必要な金属、結合剤金属および炭素のほかになお窒素供与体が存在しなければならない付加的な条件つきで、相当する方法で進行する。窒素供与体は、例えばチタン、ジルコニウム、ハフニウム、ニオブ、タンタルおよび／またはモリブデンの金属の窒化物の形で存在してもよく、この場合にこれらの金属はそれ自体引き続き炭素と一緒に反応してカルボニトリドを形成する。選択的に窒素供与体として、同時に可塑剤であってもよい、ウロトロピンのような有機物質を使用することが可能である。

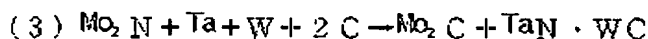
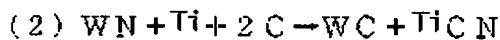
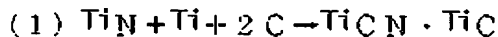
具体的な実施例において、硬質相形成剤および金属窒化物から炭化物およびカルボニトリドへの完全な反応を保証するために、ニッケル、コバルトおよび／ま

(14)

特表2000-503344

たは鉄のような1種以上の結合剤金属、場合により3～30%の量のモリブデンの添加物、例えばタングステン、モリブデン、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブまたはタンタルのような1種以上の硬質相形成剤、窒素供与体として1種以上の熱

的に不安定な窒化物および化学量論の量の遊離炭素からなる混合物が混合されている。混合物を予備圧縮し、マイクロ波領域で1200～1500℃の温度に焼成する。炭素との反応により、および窒化物と炭化物との転換により、例えば以下の反応式により、硬質相形成剤成分および窒化物から炭化物もしくはカルボニトリドが生じる。



すでに記載した反応例はTiCNの形成に関するが、同じ意味では他の種類のサーメット組成物に転用できる。従ってそれぞれ、例えばチタンと同じ金属は窒化物を供給し、炭化物およびカルボニトリドを形成し、または金属が、カルボニトリドもしくは炭化物に反応する窒化物を供給し、硬質相形成剤として第2の金属が安定なカルボニトリドまたは窒化物を形成する。窒素供給源として使用可能である熱的に不安定な窒化物の例は、CrN、Cr₂N、MoN、Mo₂N、Mo₃N、WN、W₂N、AlNである。この場合に、これから生じる安定な窒化物は、それぞれチタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブおよび／またはタンタルの窒化物である。

反応焼結の際に使用可能な可塑剤中の考えられる窒

素供与体として、芳香族の、窒素の多い複素環化合物、例えばトリアジン、ピラゾール、ポリピラゾールおよび相当する金属塩が該当する。

反応焼結は常圧－炉雰囲気中で進行する。

ほかの実施例において、Co6重量%、残りWCを有する超硬合金を製造するために、それぞれ粉末の形でコバルト、タングステンおよびカーボンブラック（

(15)

特表2000-503344

炭素)を、可塑剤としてワックス1.8重量%と混合し、生素地に予備圧縮する。引き続き生素地を抵抗加熱炉中に分配し、毎時100℃の加熱速度で400℃まで加熱する。引き続き、すなわちワックスを排出した後で、所望の圧縮が終了するまで、炉を焼結温度1400℃に加熱する。最終焼結した成形体を毎分10℃の速度で冷却する。

(16)

特表2000-503344

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No.
 PCT/DE 96/02353

| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 C22C1/05 | | |
|---|--|--|
| According to International Patent Classification (IPC) or to local national classification and IPC | | |
| B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C22C | | |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched | | |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant paragraph | Relevance to claim No. |
| X | FR 37 695 E (COMPAGNIE FRANCAISE POUR L'EXPLOITATION DES PROCÉDÉS THOMSON-NUSTON) 14 January 1931 see page 2, line 58 - line 67 | 1 |
| Y | DE 43 40 652 A (KRUPP WIDIA GMBH) 1 June 1995 cited in the application see claims 1-27 | 1-30 |
| Y | DE 27 16 413 A (JESSEN JOERN J) 19 October 1978 see page 9, line 28 - line 35; claims 1,3 | 1-30 |
| A | WO 91 19584 A (UNIV AUSTRALIAN) 26 December 1991 see claims 1-3,6 | 1-30 |
| -/- | | |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex | | |
| * Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "B" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claimed or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" late document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combinations being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family | | |
| Date of the actual completion of the international search 4 June 1997 | | Date of mailing of the international search report 17. 06. 97 |
| Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. Box 1 Patentkan 2 NL - 2200 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-2010 | | Authorized officer Schruers, H |

Form PCT/ISA/210 (revised March 1997)

(17)

特表2000-503344

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/DE 96/02353

| C (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|--|--|-----------------------|
| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| A | DE 720 357 C (RHEINMETALL-BORSIG) 2 April 1942 see claim 1 ----- | 1 |

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

(18)

特表2000-503344

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No.

PCT/DE 96/02353

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| FR 37695 E | 14-01-31 | NONE | |
| DE 4340652 A | 01-06-95 | WO 9633830 A | 31-10-96 |
| DE 2716413 A | 19-10-78 | NONE | |
| WO 9119584 A | 26-12-91 | AU 7967791 A | 07-01-92 |
| | | CA 2084085 A | 13-12-91 |
| | | EP 0535055 A | 07-04-93 |
| | | JP 6500601 T | 20-01-94 |
| | | US 5368812 A | 29-11-94 |
| | | AU 645897 B | 27-01-94 |
| | | AU 1320892 A | 15-09-92 |
| | | AU 639803 B | 05-08-93 |
| | | WO 9214568 A | 03-09-92 |
| | | EP 0574440 A | 22-12-93 |
| | | JP 6507369 T | 25-08-94 |
| | | US 5466310 A | 14-11-95 |
| DE 728357 C | | NONE | |

Form PCT/ISA/210 (Symplectic Family member) (July 1992)

(19)

特表2000-503344

フロントページの続き

(72)発明者 モニカ ヴィレルトーボラダ
ドイツ連邦共和国 ドルトムント シュヴ
ェールター シュトラーセ 104
(72)発明者 トルステン ゲルデス
ドイツ連邦共和国 カストロップーラウク
セル ヴェスターホルトシュトラーセ 27